

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-326895

(43)Date of publication of application : 12.11.2002

(51)Int.Cl.

C30B 29/16
H01L 21/365
H01L 33/00
H01S 5/327

(21)Application number : 2001-133897

(71)Applicant : STANLEY ELECTRIC CO LTD
YAO TAKAFUMI

(22)Date of filing : 01.05.2001

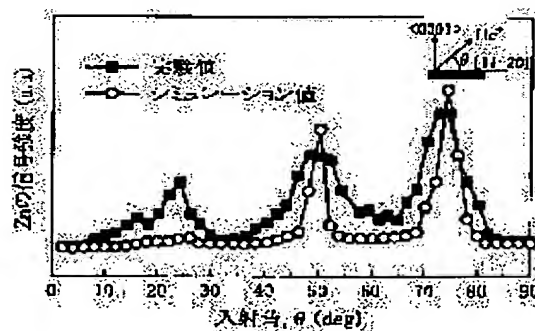
(72)Inventor : SANO MICHIIHIRO
YAO TAKAFUMI

(54) SEMICONDUCTOR CRYSTAL, METHOD OF GROWTH, AND PHOTOSEMICONDUCTOR ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ZnO based crystal excellent in optical properties.

SOLUTION: The method of growing semiconductor crystal of group II-V element on a substrate is comprised of following steps: (a) a step for preprocessing the substrate; (b) a step for growing a semiconductor crystal of group II-VI element on the surface of the substrate on a polar surface of group II element.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特開 2002-326895

(P 2002-326895 A)

(43) 公開日 平成14年11月12日 (2002. 11. 12)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 3 0 B	29/16	C 3 0 B	29/16 4G077
H 0 1 L	21/365	H 0 1 L	21/365 5F041
	33/00		D 5F045
H 0 1 S	5/327	H 0 1 S	5/327 5F073

審査請求 未請求 請求項の数 2 1 O L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-133897 (P2001-133897)

(22) 出願日 平成13年5月1日 (2001. 5. 1)

(71) 出願人 000002303

スタンレー電気株式会社

東京都目黒区中目黒2丁目9番13号

(71) 出願人 594020031

八百 隆文

宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 東

北大学金属材料研究所内

(72) 発明者 佐野 道宏

東京都目黒区中目黒2-9-13 スタンレー

電気株式会社内

(74) 代理人 100091340

弁理士 高橋 敬四郎 (外2名)

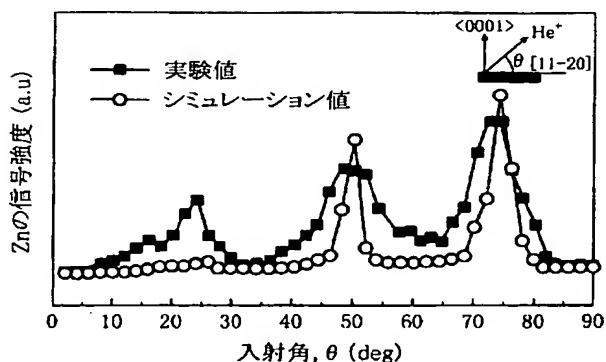
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体結晶とその成長方法及び光半導体素子

(57) 【要約】

【課題】 光学的特性に優れた ZnO 系結晶を提供する。

【解決手段】 基板上に II-VI 族の半導体結晶を成長させる方法であって、(a) 基板表面に所定の前処理を行う工程と、(b) 前記基板の表面上に II-VI 族の半導体結晶を II 族原子の極性面で成長する工程とを含む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にⅡⅠ-ⅤⅠ族の半導体結晶を成長させる方法であって、

(a) 基板表面に所定の前処理を行う工程と、

(b) 前記基板の表面上にⅡⅠ-ⅤⅠ族の半導体結晶をⅡⅠ族原子の極性面で成長する工程とを含む半導体結晶の成長方法。

【請求項2】 前記(a)工程は、前記(b)工程においてⅡⅠ-ⅤⅠ族の半導体結晶がⅡⅠ族原子の極性面で成長するように基板処理を行う工程を含む請求項1に記載の半導体結晶の成長方法。

【請求項3】 前記ⅡⅠ族原子はZnを含み、前記ⅤⅠ族原子はOを含む請求項1又は2に記載の半導体結晶の成長方法。

【請求項4】 前記(a)工程は、(a-1)還元性ガス雰囲気中においてサファイア基板を熱処理する工程を含む請求項1から3までのいずれか1項に記載の半導体結晶の成長方法。

【請求項5】 前記(a-1)工程は、還元性ガス中においてサファイア基板を850℃以上の温度で熱処理する工程を含む請求項4に記載の半導体結晶の成長方法。

【請求項6】 前記(a-1)工程は、水素ガス雰囲気中においてサファイア基板を熱処理する工程を含む請求項4又は5に記載の半導体結晶の成長方法。

【請求項7】 前記(a-1)工程は、水素ガスをクラッキングして形成した原子状の水素雰囲気中においてサファイア基板を熱処理する工程を含む請求項6に記載の半導体結晶の成長方法。

【請求項8】 前記サファイア基板を熱処理する温度は、前記ⅡⅠ-ⅤⅠ族の半導体結晶の成長工程における結晶成長温度よりも高い温度である請求項4から7までのいずれか1項に記載の半導体結晶の成長方法。

【請求項9】 SiC基板上にⅡⅠ-ⅤⅠ族の半導体結晶を成長させる方法であって、

(a) SiC基板表面に所定の前処理を行う工程と、

(b) 前記SiC基板の表面上にⅡⅠ-ⅤⅠ族半導体結晶をⅡⅠ族原子の極性面で成長する工程とを含む半導体結晶の成長方法。

【請求項10】 前記(a)工程は、前記(b)工程においてⅡⅠ-ⅤⅠ族の半導体結晶がⅡⅠ族原子の極性面で成長するように基板処理を行う工程を含む請求項9に記載の半導体結晶の成長方法。

【請求項11】 前記ⅡⅠ族原子はZnを含み、前記ⅤⅠ族原子はOを含む請求項9又は10に記載の半導体結晶の成長方法。

【請求項12】 前記(a)工程は、(a-1)酸化性ガス雰囲気中において前記SiC基板を熱処理する工程を含む請求項9から11までのいずれか1項に記載の半導体結晶の成長方法。

【請求項13】 前記(a-1)工程は、

(a-1-1) 酸素とN₂OとNO_xとオゾンとから成る酸化性ガス群のうちから選択された少なくともいずれか1種のガス雰囲気中において、熱処理を行う工程を含む請求項12に記載の半導体結晶の成長方法。

【請求項14】 前記SiC基板を熱処理する温度は、前記ⅡⅠ-ⅤⅠ族の半導体結晶の成長工程における結晶成長温度よりも高い温度である請求項9から13までのいずれか1項に記載の半導体結晶の成長方法。

【請求項15】 前記(a-1-1)工程は、RFプラズマ処理法とECRプラズマ処理法とフィラメントから発生する熱を用いた熱処理法とから成る群のうちから選択される少なくとも1種の方法を用いて、前記酸化性ガスをクラッキングして形成する原子状の酸素を利用して熱処理する工程を含む請求項13又は14に半導体結晶の成長方法。

【請求項16】 a) (0001) (+C面)を主面とするZnO単結晶基板を準備する工程と、

(b) 前記主面上にⅡⅠ-ⅤⅠ族半導体結晶を成長する工程を含む半導体結晶の成長方法。

【請求項17】 前記(b)工程は、ⅤⅠ族原子をRFにより励起したプラズマにより供給するRF-MBE法によりⅡⅠ-ⅤⅠ族半導体結晶を成長する工程を含む請求項1から16までのいずれか1項に記載の半導体結晶の成長方法。

【請求項18】 基板と、
該基板上にⅡⅠ族原子の極性面で成長したⅡⅠ-ⅤⅠ族半導体結晶層を含む活性層とを有する光半導体素子。

【請求項19】 基板と、
該基板上に形成され、ⅡⅠ-ⅤⅠ族半導体結晶層を含む積層であって、第1導電型を有する第1クラッド層と、
該第1クラッド層上に形成された活性層と、該活性層上に形成され、前記第1導電型とは反対の導電型の第2の導電型を有する第2クラッド層とを含み、前記積層を構成する半導体結晶層のうちの少なくともいずれかはⅡⅠ族極性面で成長された積層と、
前記第1クラッド層及び前記第2クラッド層とそれぞれ電氣的に接続される第1及び第2の電極とを有する光半導体素子。

【請求項20】 前記ⅡⅠ-ⅤⅠ族半導体結晶層は、ZnO系半導体結晶層である請求項18又は19に記載の光半導体素子。

【請求項21】 前記(b)工程は、MBE法又はMOCVD法を用いてⅡⅠ-ⅤⅠ族半導体結晶を成長する工程を含む請求項1から16までのいずれか1項に記載の半導体結晶の成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体結晶及びその成長方法に関し、特に、ZnO系結晶、その成長方法及びそれを用いた光半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ZnO系の結晶は、RF-MBE法（別名RS（ラジカルソース）-MBE法）又はレーザーアブレーション法などを用いて、基板上に成長させている。基板としては、例えばサファイア基板、ScAlMgO₄基板或いはZnO基板などを用いる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、従来の方法で成長したZnO結晶中には非発光センタが多く存在している。非発光センタの多いZnO結晶を用いて光半導体装置を製造すると、光学的特性に問題が生じる。加えて、ZnO結晶に導電性を付与するための不純物をドーピングする際に、不純物の活性化率が良くない。成長中により多くの不純物を用を供給する必要がある、例えば高真空条件での成長が困難になる、或いは、良質な結晶成長が困難になる、などの問題が生じる。

【0004】本発明の目的は、非発光センタの少ない良質なII-VI族結晶を成長することである。さらに、II-VI族結晶中の不純物の活性化率を向上させることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の一観点によれば、基板上にII-VI族の半導体結晶を成長させる方法であって、（a）基板表面に所定の前処理を行う工程と、（b）前記基板の表面上にII-VI族の半導体結晶をII族原子の極性面で成長する工程とを含む半導体結晶の成長方法が提供される。

【0006】本発明の他の観点によれば、基板と、該基板上にII族原子の極性面で成長したII-VI族半導体結晶層とを有する光半導体素子が提供される。

【0007】本発明のさらに別の観点によれば、基板と、該基板上に形成され、II-VI族半導体結晶層を含む積層であって、第1導電型を有する第1クラッド層と、該第1クラッド層上に形成された活性層と、該活性層上に形成され、前記第1導電型とは反対の導電型の第2の導電型を有する第2クラッド層とを含み、前記積層を構成する半導体結晶層のうちの少なくともいずれかはII族極性面で成長された積層と、前記第1クラッド層及び前記第2クラッド層とそれぞれ電気的に接続される第1及び第2の電極とを有する光半導体素子が提供される。

【0008】上記の光半導体素子を構成する半導体層は、特に非発光センタが少なく、かつ、ドーピング効率が良好である。従って、光半導体素子は、光学的特性に優れている。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の第1の実施の形態による半導体成長技術について図1から図3までを参照して説明する。

【0010】図1は、RF-MBE法による結晶成長装

置の概略構造を示す図である。図2は、サファイア基板上へ成長したZnO層に関して、CAICISS法（Coaxial Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy）により測定した測定結果とシミュレーション結果を示すスペクトルグラフである。図3は、ZnO結晶のPL発光スペクトル測定の測定結果を示すスペクトルグラフである。

【0011】図1に、II-VI族化合物半導体結晶の成長装置の一例として、高周波分子線エビタクシー（RF-MBE）法を用いた結晶成長装置（以下「RF-MBE装置」という。）を示す。

【0012】RF-MBE装置Aは、結晶成長が行われるチャンバ1と、チャンバ1を超高真空状態に保つ真空ポンプPとを含む。チャンバ1は、Znを蒸発させるためのZn用ポート11と、Mgを蒸発させるためのMg用ポート21と、Oラジカルを照射するためのOラジカルポート31と、Nラジカルを照射するためのNラジカルポート41とを含む。

【0013】Zn用ポート11は、Zn（純度7N）原料15を収容するとともに加熱・蒸発させるクヌーセンセル（Knudsen cell：以下Kセルと呼ぶ。）17とシャッタS₁とを備えている。

【0014】Mg用ポート21は、Mg原料25を収容するとともに加熱・蒸発させるクヌーセンセル（Knudsen cell：以下Kセルと呼ぶ。）27とシャッタS₂とを備えている。

【0015】Oラジカルポート31は、無電極放電管内に原料ガスである酸素ガスを導入し、高周波（13.56MHz）を用いて生成したOラジカルを、MBEチャンバ1内に噴出する。Oラジカルのビームに対してオリフィス33とシャッタS₃とが設けられている。

【0016】Nラジカルポート41は、無電極放電管内に原料ガスである窒素ガスを導入し、高周波（13.56MHz）を用いて生成したNラジカルを、MBEチャンバ1内に噴出する。Nラジカルのビームに対してシャッタS₄が設けられている。

【0017】ラジカルポート31、41の構造としては、外側シールド管内に設けられている放電管の外側に誘導コイルが巻かれている構造である。

【0018】チャンバ1内には、結晶成長の下地となるサファイア基板Sを保持する基板ホルダー3と、基板ホルダー3を加熱するためのヒータ3aとが設けられている。サファイア基板Sの温度は熱電対5によって測定可能である。基板ホルダー3の位置は、ベローズを用いたマニピュレータ7によって移動可能である。

【0019】チャンバ1は、成長した結晶層をモニタリングするために設けられた反射高エネルギー電子線回折装置（RHEED装置）のガン51とRHEED装置のスクリーン55とを含む。RHEED装置のガン51と

RHEED装置のスクリーン55とを用いて、MBE装置A内での結晶成長の様子(成長量、成長した結晶層の質)をモニタリングしながら成長を行うことができる。

【0020】結晶成長の温度、結晶成長膜の厚さ、チャンバ内の真空度等は、制御装置Cによって適宜制御される。結晶成長はシャッタS₁からS₄を適宜開閉しRF-MBE法により行う。

【0021】ラジカルソースを発生させる方法としては、RFを用いる。13.56MHzの高周波を用いて、無電極放電管内に原料ガスであるO₂を導入することによりOラジカルを生成する。例えば、Oラジカルを高真空状態のMBEチャンバ1内に吹き出させることにより、Oラジカルビームとなる。OラジカルビームとKセルからのZnビームとをサファイア基板S上に同時に照射することにより、ZnO薄膜の成長を行うことができる。不純物としてNをドーピングする場合も同様にNラジカルビームを照射すれば良い。

【0022】以下に、基板S上に、ZnOを成長する工程について、詳細に説明する。サファイア基板に所定の前処理を行う。まず、サファイア基板を有機溶媒によって洗浄する。次いで、燐酸と硫酸とを1:3の割合で混合し、110℃に加熱した混合溶液中において、サファイア基板を30分間ウェット処理する。その後、サファイア基板をチャンバ中の基板ホルダーに取り付け、チャンバ内を10⁻¹⁰Torr(1.33×10⁻⁸Pa)の高真空にする。チャンバ内を高真空状態にした後、還元ガス、例えば水素ガス中にて、その後の成長温度よりも高い温度、例えば1000℃で、30分程度熱処理を行う。

【0023】次いで、基板温度を所定の成長温度、例えば600℃まで下げ、基板にZnビーム及びOラジカルビームを照射し、ZnO結晶の成長を開始する。所定の厚さのZnO層を成長する。MgZnO層を成長する際には、シャッタS₄も開けてMgビームも基板に照射する。

【0024】上記の成長工程により成長させたZnO結晶をCAICISS法により評価した。

【0025】図2は、CAICISS法により測定したZnO膜の信号強度(縦軸)とHeイオンの入射角度θ(横軸)との関係を示す図である。図2には、シミュレーション(理論計算)に基づく計算結果についても合わせて示した。シミュレーションは、3次元2原子3回散乱モデル(Three dimensional two-atom triple scattering model)を用いた。図2に示すシミュレーション結果は、Zn極性面が露出したZnO層に関する計算結果である。

【0026】図2より、実験結果とシミュレーション結果とは良い一致を示すことがわかる。すなわち、上記成長条件で成長したZnO層は、Zn極性面で成長してい

るものと考えられる。この結果は、ZnO系結晶のみならず、他のII-VI族半導体結晶に拡張できるものと考えられる。尚、II族元素としてはZnを含む系に限定することにより、以下に説明する作用効果を得やすくなると考えられる。

【0027】サファイア基板上的ZnO結晶を成長させる場合に、ZnO系結晶を成長する前の基板処理条件により、ZnO結晶をO極性面で成長するか、或いはZn極性面で成長するかを決めることができる。サファイア基板表面を還元ガス雰囲気中で、成長温度より高い温度、具体的には800℃以上の温度で熱処理を行った場合、その上にZn極性面でZnO結晶が成長する。サファイア基板表面を還元ガス以外の雰囲気中で熱処理を行った場合、又は還元ガス中であっても、例えば800℃以下の結晶成長温度よりも低い温度で熱処理を行うと、その上にO極性面でZnO結晶が成長する。

【0028】上記基板処理雰囲気を水素ガス以外にプラズマ状水素や原子状水素を含む雰囲気、NH₃ガス雰囲気等の還元性ガス雰囲気とすることもできるであろう。また、基板処理条件としてサファイア基板上にAlNバッファ層やMg₃N₂バッファ層を形成することによりII-VI族半導体結晶を、Znを含むII族原子の極性面で成長することもできるであろう。

【0029】次に、ZnO結晶層中に不純物としてNをドーピングするための実験を行った。Nラジカルポート41を用いて生成したNラジカルを、ZnO結晶層の成長中にサファイア基板に向けて照射することによりN不純物のドーピングを行った。

【0030】尚、ZnO結晶の成長は、O極性面又はZn極性面のいずれかで成長するように2通りの実験を行い、O極性面で成長したZnO結晶とZn極性面で成長したZnO結晶の特性とを比較した。前述のように、O極性面で成長させるためには、ZnO結晶成長前に高真空中で1000℃、30分間の熱処理を行った。

【0031】不純物濃度分析によりNの不純物濃度を測定した結果、O極性面で成長したZnO結晶とZn極性面で成長したZnO結晶とでは、Zn極性面で成長したZnO結晶中のN不純物濃度の方が2桁程度高いことがわかった。Zn極性面で成長したZnO結晶中のN不純物濃度としては、例えば10¹⁹cm⁻³オーダーの値が得られる。

【0032】Zn面で成長させたZnO結晶とO極性面で成長させたZnO結晶とについて、不純物(N)をドーピングした場合の光学特性を比較する。

【0033】図3は、サファイア基板上に、Zn極性面で成長させたZnO結晶とO極性面で成長させたZnO結晶とについて、同一の条件でNをドーピングした場合のPL特性を比較して示す図である。サファイア基板を還元ガス中で熱処理しZn極性面で成長させたNドーピングZnO結晶と、ZnO結晶成長前にサファイア基板を高

真空中で1000℃、30分間の熱処理を行いO極性面で成長させたNドープZnO結晶とのPL特性を比較した。PL測定は、基板温度4.2Kで行った。

【0034】図3に示すように、Zn極性面で成長させたNドープZnO結晶のPL強度は、O極性面で成長させたNドープZnO結晶のPL強度と比べて、8倍ほど高いことがわかる。この結果から、不純物としてNをドーピングした場合でも、Zn極性面で成長させたZnO結晶の方がO極性面で成長したZnO結晶よりも光学的特性が優れていることがわかった。上述のように、これらの結果は、他のIII-V族半導体結晶にも拡張することができると考えられる。

【0035】尚、発明者の実験によれば、Nを 10^{19}cm^{-3} オーダーの高い濃度までドーピングすると、自己補償効果により非発光センタが増大し、光学的特性は劣化する傾向にあることがわかっている。この点とPL強度の結果とを考慮すれば、Zn極性面で成長したZnO結晶とO極性面で成長したZnO結晶とでは、Zn極性面で成長したZnO結晶の方が、不純物(N)の活性化率がかかなり良いと言える。すなわち、Zn極性面で成長したZnO結晶は、O極性面で成長したZnO結晶よりも光学特性と不純物の活性化率が優れていると言える。

【0036】以上説明したように、サファイア基板表面を、その上にZn極性面でZnO結晶が成長するように処理し、その後実際にZn極性面でZnO結晶を成長すると、光学的特性に優れたZnO結晶を成長することができることがわかった。

【0037】次に、本発明の第2の実施の形態による半導体結晶について説明する。本実施の形態は、六方晶系SiC基板上にZnO結晶を成長するものである。SiC基板は(0001)面(+C面)を主面とする基板を用いる。所定の条件を用いてSiC基板表面にエッチング処理を施す。その後、RF-MBE装置に基板を取り付け、所定の基板温度、例えば800℃まで基板温度を上げる。その後、酸素プラズマガン31のシャッター S_3 を開ける。この際、酸素の流量を3sccmとし、RFパワーを300Wとする。基板温度により、必要な処理時間は異なるが、例えば基板温度を800℃とした場合には、30分以上の処理時間が好ましい。

【0038】酸素処理を終了させた後、SiC基板の温度を所定の温度、例えば600℃まで下げて、ZnO結晶層の成長を行う。すなわち、ZnO結晶の成長は、酸素プラズマ雰囲気中での熱処理温度よりも低い温度で行うのが好ましい。

【0039】上記のプロセスを用いると、ZnO結晶はZn極性面で成長する。Zn極性面で成長させることにより、上記第1及び第2の実施の形態による半導体成長技術の場合と同様に、ZnO結晶は、良好な光学的特性と高い活性化率を示す。

【0040】尚、ZnO結晶成長前の処理ガスとして、

酸素ガス、 N_2O 、 NO_x 及びオゾンとから成る群のうちの少なくともいずれか1種類以上を選択して用いても良い。これらの酸化性ガスを、クラッキングして形成した原子状の酸素を用いて熱処理を行っても良い。この際、RF法とECR法とフィラメントの熱などを用いた熱処理法とのうちから選択された方法を用いて酸化性ガスをクラッキングすれば良い。上記の処理を行った後にZnO結晶を成長すると、ZnO結晶をZn極性面で成長させることができる。

【0041】以上のように、本発明の第2の実施の形態による半導体成長技術を用いると、SiC基板上にZnO系結晶をZnの極性面で成長することができる。従って、非発光センタの少ない光学的特性に優れたZnO系結晶を成長することができる。加えて、不純物の活性化率を高くすることができる。

【0042】尚、上記第1及び第2の実施の形態による半導体結晶成長技術においては、SiC基板又はサファイア基板上にZnO系結晶を成長する場合を例にして説明したが、ZnO(0001)面(+C面)上にZnO結晶を成長すれば、Zn極性面で成長することができ、ZnO系結晶層の光学的特性を改善できることは明らかである。

【0043】以上、説明したように、所定の基板上にZnO系結晶を成長させる際に、ZnO系結晶をZn極性面で成長させるための前処理条件は、用いる基板の種類によって異なるが、それぞれについてZn極性面でZnO系結晶が成長するような前処理条件を選択すれば、実際にZnO系結晶をZn極性面で成長することができる。

【0044】次に、本発明の第3の実施の形態による光半導体装置について図4を参照して説明する。

【0045】LED(Light Emitting Diode)やLD(Laser Diode)等の光半導体装置を構成する半導体結晶材料の結晶性は、光半導体素子の電気的な特性、光学的特性及び素子の信頼性(素子寿命)に重大な影響を与える。光半導体素子を構成する半導体結晶材料の結晶性が良好なほど、光半導体素子の光学的・電気的特性や信頼性が良好になる。

【0046】まず、出発基板表面にZn極性面でZnO系結晶が成長するような処理を施し、その上に光半導体素子構造を構成するZnO系結晶層をZn極性面で成長すれば、光学的特性の良好な光半導体素子を製造することができる。

【0047】図4に示す光半導体装置Cは、サファイア基板51を出発基板として用いている。サファイア基板51の表面を還元ガス中で成長温度よりも高い温度の熱処理を行う。その後、RF-MBE法によりZnO系結晶を成長すると、ZnO系結晶がZn極性面で成長する。

【0048】尚、本実施の形態において、LEDの設計

上の自由度を向上させるため、ZnO系結晶として、ZnO層の他に $Mg_xZn_{1-x}O$ 層をも成長させた。 $Mg_xZn_{1-x}O$ 層は、図1に示すRF-MBE装置内に、別途、Mgのポートを設け、ZnとOとMgのビームを基板に照射することにより成長することができる。

【0049】結晶成長時のチャンバ内圧力は、全層とも $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ($1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)である。

【0050】以下に各層の成長温度、膜厚及び成長原料の例を示す。

【0051】まず、サファイア基板51上に、Zn極性面になる前処理を行った後、成長温度、例えば600℃まで下げる。

【0052】尚、n型のドーパントとしてはNを用いる。

【0053】 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ バッファ層53上に、 $n-Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ クラッド層55を成長する次いで $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ バッファ層53を成長する。クラッド層として、さらに $n-ZnO$ クラッド層を形成しても良い。 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ バッファ層53と $n-Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ クラッド層55との間に、 $n-ZnO$ クラッド層を挿入しても良い。

【0054】次いで、 $MgZnO/ZnO$ の多重量子井戸構造を有する活性層61を成長する。活性層61上に、 $p-MgZnO$ クラッド層63を成長する。 $p-Mg_{0.33}Zn_{0.67}O$ クラッド層63の上に $p-ZnO$ コンタクト層65を成長する。

【0055】上記のように成長した積層構造を加工する。

【0056】活性層61と、クラッド層63と、クラッド層65とが島状に加工されて島状積層構造SS1を形成する。 n 型 $Mg_xZn_{1-x}O$ クラッド層65の表面の一部が露出する。

【0057】島状積層構造SS1の側壁は、サイドスペーサ絶縁膜71により被覆される。サイドスペーサ絶縁膜71の上部に開口72が形成されており、開口72から $p-ZnO$ コンタクト層65の表面が露出している。

【0058】尚、活性層61としては、上記の多重量子井戸構造以外にも、 $ZnCdO/ZnO$ 又は $MgZnCdO/MgZnCdO$ 等の多重量子井戸構造を用いることもできる。

【0059】活性層61を、 n 型のクラッド層55と p 型のクラッド層63とで挟んだダブルヘテロ構造を形成しても良い。その場合には、例えば活性層61の厚さが10から100nmである。多重量子井戸構造を形成する場合は、井戸層と障壁層が交互に形成されている。この場合、1井戸層と1障壁層との合計の膜厚が10nm以下であることが好ましい。但し、1井戸層の厚さは1障壁層の厚さよりも薄いのが好ましい。これら1井戸層と1障壁層とを1単位として、この1単位を3周期から5周期繰り返すのが好ましい。

【0060】 n 型ZnOクラッド層55に接触する下部電極73を形成するとともに、 p 型ZnOコンタクト層65上に受光面に開口72を有する上部電極75を形成する。このようにして、発光ダイオードLEDを形成することができる。発光ダイオードLEDは、上記の工程を経て、ZnO系の結晶層、特に活性層61がZn極性面で成長されるため、非発光センタが少ない。同じ非発光センタ量で比較すれば、不純物のドーピング量を増やせるので、例えばコンタクト層65中の抵抗率を下げることができ、電極との間のコンタクト抵抗などを低減できる。

【0061】従って、LEDの光学特性を向上させることができる。例えば、短波長（紫外から青色）LED及びそれを用いた各種インジケータ、ディスプレイに適用可能である。さらに、白色LED及びそれを用いた照明器具、各種インジケータ、ディスプレイ及び各表示器のバックライトなどにも適用可能である。

【0062】尚、本実施の形態においては、光半導体素子としてLEDを製造する場合を例にして説明したが、その他、レーザ装置などを形成した場合にも、光学的特性を向上させることができることは言うまでもない。

【0063】また、サファイア基板以外にも、前述のSiC基板やZnO(0001)面(+C面)を主面とする基板上に同様のZnO系光半導体素子を形成することができる。

【0064】さらに、上記ZnO系結晶の成長方法として、RF-MBE法を例示したが、その他のMBE法、例えばガスソースMBE法を用いても良い。或いは、MOCVD法を用いても良い。

【0065】特に、MOCVD法を用いた成長技術では、 H_2 雰囲気中において基板表面処理を行い、次いで、II-VI族などの半導体結晶を成長する工程が一般的に用いられている。従って、基板表面処理工程と結晶成長工程とを1つのMOCVD装置内において連続処理することが容易である。すなわち、MOCVD法を用いて基板の前処理を行い、次いでII-VI族半導体結晶を成長させる技術は、本発明に包含されるものであり、かつ、その中でも有力な技術の1つと言える。

【0066】以上、実施の形態に沿って本発明を説明したが、本発明はこれらに制限されるものではない。結晶成長の条件その他のプロセスパラメータも種々選択することができる。その他、種々の変更、改良、組み合わせ等が可能なことは当業者には自明あろう。

【0067】

【発明の効果】 本発明によれば、光学的特性に優れたZnO系結晶を成長することができる。さらに、II-VI族半導体結晶への不純物のドーピング量を多くすることができる。これらのII-VI族半導体結晶を用いて、光学的特性に優れた光半導体装置を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1の実施の形態によるZnO系結晶の成長方法に用いるRF-MBE装置の概略を示す断面図である。

【図2】 CAICISS法により測定したZnO結晶の信号強度（縦軸）とHeイオンの入射角度 θ （横軸）との関係を示すスペクトルグラフである。図2には、シミュレーション結果も併せて示した。

【図3】 Zn極性面で成長したZnO結晶とO極性面で成長したZnO結晶と4.2KにおけるPL測定の結果を示すスペクトルグラフである。

【図4】 本発明の第3の実施の形態によるZnO系結晶を用いたp-n接合ダイオードを含むLED装置の構造を示す断面図である。

【符号の説明】

A RF-MBE装置

P 真空ポンプ

1 チャンバ

3 基板ホルダー

3a ヒータ

5 熱電対

7 マニピュレータ

11 Zn用ポート11

21 Mg用ポート

31 オリジナルポート

41 Nラジカルポート

17、27、47 クルーゼンセル

33 オリフィス

S 基板

51 サファイア基板

53 Mg_{0.05}Zn_{0.95}Oバッファ層

55 n-Mg_{0.33}Zn_{0.67}Oクラッド層

61 活性層

63 p-MgZnOクラッド層

65 p-ZnOコンタクト層

SS1 積層構造

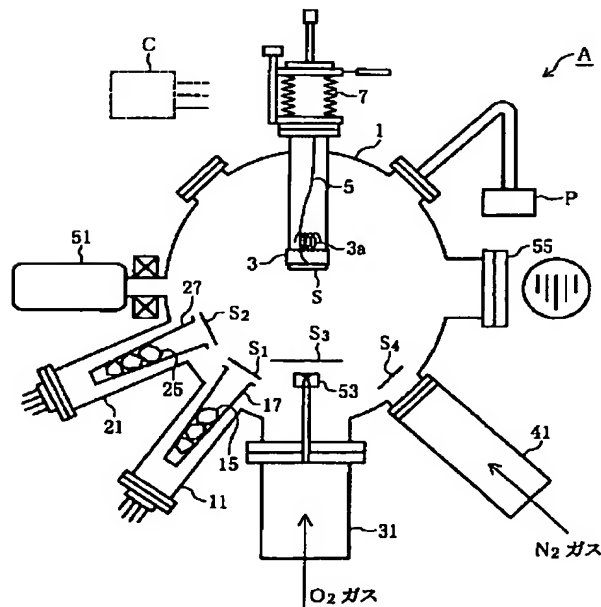
71 サイドスペーサ絶縁膜

72 開口

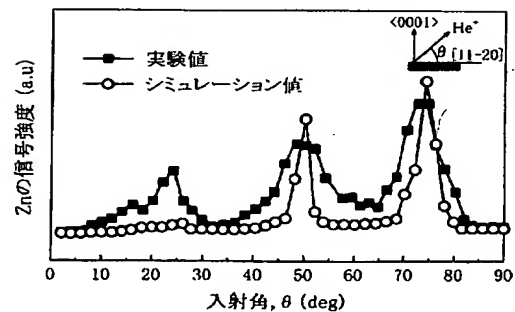
73 下部電極

20 75 上部電極

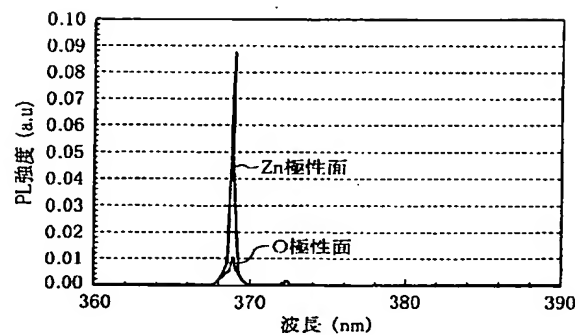
【図1】



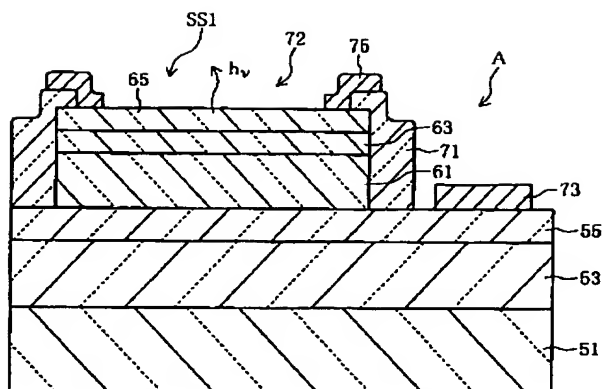
【図2】



【図3】



【図4】



51: サファイア基板	71: サイドスペーサ
53: MgZnOバッファ層	72: 開口
55: n-MgZnOクラッド層	73: 下部電極
61: MgZnO/ZnO MQW活性層	75: 上部電極
63: p-MgZnOクラッド層	SS1: 積層
65: p-ZnOコンタクト層	

フロントページの続き

(72) 発明者 八百 隆文
宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
東北大学金属材料研究所内

Fターム(参考) 4G077 AA03 AB02 BB07 DA05 DB08
ED06 EE01
5F041 AA40 AA43 CA04 CA05 CA41
CA65 CA66 CA73
5F045 AA04 AB22 AC11 AC15 AD10
AD12 AF02 AF09 AF13 CA11
DA53 DA55 EB02 HA06
5F073 AA74 CA22 DA05 DA06 DA16

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

Bibliography

(19) [Publication country] Japan Patent Office (JP)
(12) [Kind of official gazette] Open patent official report (A)
(11) [Publication No.] JP, 2002-326895, A (P2002-326895A)
(43) [Date of Publication] November 12, Heisei 14 (2002. 11. 12)
(54) [Title of the Invention] A semiconducting crystal, its growth approach, and an OPTO semiconductor device
(51) [The 7th edition of International Patent Classification]
C30B 29/16
H01L 21/365
33/00
H01S 5/327
[FI]
C30B 29/16
H01L 21/365
33/00 D
H01S 5/327
[Request for Examination] Un-asking.
[The number of claims] 21
[Mode of Application] OL
[Number of Pages] 8
(21) [Application number] Application for patent 2001-133897 (P2001-133897)
(22) [Filing date] May 1, Heisei 13 (2001. 5. 1)
(71) [Applicant]
[Identification Number] 000002303
[Name] Stanley Electric Co., Ltd.
[Address] 2-9-13, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo
(71) [Applicant]
[Identification Number] 594020031
[Name] Yao Takafumi

[Address] 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi-ken Inside of the
Tohoku University metallic material lab

(72) [Inventor(s)]

[Name] Sano Michihiro

[Address] 2-9-13, Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo Inside of Stanley
Electric Co., Ltd.

(72) [Inventor(s)]

[Name] Yao Takafumi

[Address] 2-1-1, Katahira, Aoba-ku, Sendai-shi, Miyagi-ken Inside of the
Tohoku University metallic material lab

(74) [Attorney]

[Identification Number] 100091340

[Patent Attorney]

[Name] Takahashi ** 4 ** (outside binary name)

[Theme code (reference)]

4G077

5F041

5F045

5F073

[F term (reference)]

4G077 AA03 AB02 BB07 DA05 DB08 ED06 EE01

5F041 AA40 AA43 CA04 CA05 CA41 CA65 CA66 CA73

5F045 AA04 AB22 AC11 AC15 AD10 AD12 AF02 AF09 AF13 CA11 DA53 DA55 EB02

HA06

5F073 AA74 CA22 DA05 DA06 DA16

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may
not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

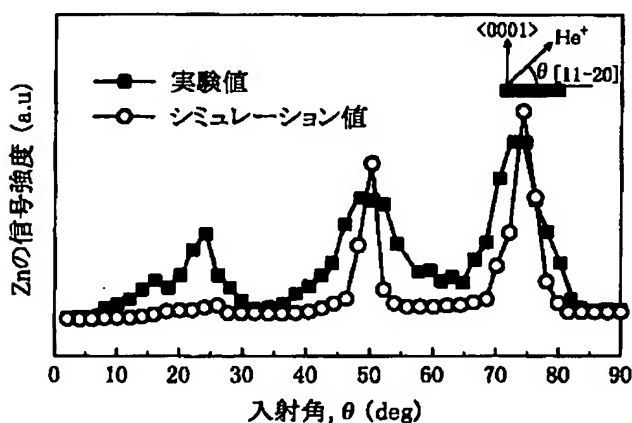
Epitome

(57) [Abstract]

[Technical problem] The ZnO system crystal excellent in the optical property is offered.

[Means for Solution] It is the approach of growing up an II-VI group's semiconducting crystal on a substrate, and the process which performs predetermined pretreatment at (a) substrate front face, and the process which grows an II-VI group's semiconducting crystal in respect of the polarity of II group atom on the front face of the (b) aforementioned substrate are included.

[Translation done.]



[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The growth approach of a semiconducting crystal including the

process which is the approach of growing up an II-VI group's semiconducting crystal, and performs predetermined pretreatment on (a) substrate front face on a substrate, and the process which grows an II-VI group's semiconducting crystal in respect of the polarity of II group atom on the front face of the (b) aforementioned substrate.

[Claim 2] The aforementioned (a) process is the growth approach of a semiconducting crystal including the process which performs substrate processing so that an II-VI group's semiconducting crystal may grow in respect of the polarity of II group atom in the aforementioned (b) process according to claim 1.

[Claim 3] For said VI group atom, said II group atom is the growth approach of the semiconducting crystal containing 0 according to claim 1 or 2 including Zn.

[Claim 4] The aforementioned (a) process is the growth approach of a semiconducting crystal given in any 1 term to claims 1-3 including the process which heat-treats silicon on sapphire in a reducibility (a-1) gas ambient atmosphere.

[Claim 5] The aforementioned (a-1) process is the growth approach of a semiconducting crystal including the process which heat-treats silicon on sapphire at the temperature of 850 degrees C or more in reducibility gas according to claim 4.

[Claim 6] The aforementioned (a-1) process is the growth approach of a semiconducting crystal including the process which heat-treats silicon on sapphire in a hydrogen gas ambient atmosphere according to claim 4 or 5.

[Claim 7] The aforementioned (a-1) process is the growth approach of a semiconducting crystal including the process which heat-treats silicon on sapphire in the hydrogen ambient atmosphere of the shape of an atom which carried out cracking of the hydrogen gas and formed it according to claim 6.

[Claim 8] The temperature which heat-treats said silicon on sapphire is the growth approach of a semiconducting crystal given in any 1 term to claims 4-7 which are temperature higher than the crystal growth temperature in the growth process of said II-VI group's semiconducting crystal.

[Claim 9] The growth approach of a semiconducting crystal including the process which is the approach of growing up an II-VI group's semiconducting crystal, and performs predetermined pretreatment on (a) SiC substrate front face on a SiC substrate, and the process which grows an II-VI group semiconducting crystal in respect of the polarity of II group atom on the front face of a (b) aforementioned SiC substrate.

[Claim 10] The aforementioned (a) process is the growth approach of a semiconducting crystal including the process which performs substrate processing so that an II-VI group's semiconducting crystal may grow in respect of the polarity of II group atom in the aforementioned (b) process according to claim 9.

[Claim 11] For said VI group atom, said II group atom is the growth approach of the semiconducting crystal containing O according to claim 9 or 10 including Zn.

[Claim 12] The aforementioned (a) process is the growth approach of a semiconducting crystal given in any 1 term to claims 9-11 including the process which heat-treats said SiC substrate in a oxidizing gas (a-1) ambient atmosphere.

[Claim 13] the aforementioned (a-1) process -- oxygen (a-1-1) and N₂ -- the growth approach of a semiconducting crystal including the process which was chosen from among the oxidizing gas groups which consist of O, NO_x, and ozone and which heat-treats in any one sort of gas ambient atmospheres at least according to claim 12.

[Claim 14] The temperature which heat-treats said SiC substrate is the growth approach of a semiconducting crystal given in any 1 term to claims 9-13 which are temperature higher than the crystal growth temperature in the growth process of said II-VI group's semiconducting crystal.

[Claim 15] The aforementioned (a-1-1) process is the growth approach of a semiconducting crystal using at least one sort of approaches chosen from among the groups which consist of RF plasma treatment method, an ECR plasma treatment method, and the heat-treating method using the heat generated from a filament to claim 13 including the process heat-treated using the oxygen of the shape of an atom which carries out cracking of said oxidizing gas, and forms it, or 14.

[Claim 16] Process for which the ZnO single crystal substrate which makes a) (0001) (+C side) a principal plane is prepared (b) The growth approach of a semiconducting crystal including the process which grows an II-VI group semiconducting crystal on said principal plane.

[Claim 17] RF-MBE which supplies the aforementioned (b) process by the plasma which excited VI group atom by RF -- the growth approach of a semiconducting crystal given in any 1 term to claims 1-16 including the process which grows an II-VI group semiconducting crystal by law.

[Claim 18] The OPTO semiconductor device which has a substrate and a barrier layer containing the II-VI group semiconducting crystal layer which grew in respect of the polarity of II group atom on this substrate.

[Claim 19] The laminating which is characterized by providing the

following and which is formed on a substrate and this substrate and contains an II-VI group semiconducting crystal layer The 1st cladding layer which has the 1st conductivity type The barrier layer formed on this 1st cladding layer Either at least is the laminating of the semiconducting crystal layers which constitute said laminating which grew in respect of II group polarity including the 2nd cladding layer which is formed on this barrier layer and has the 2nd conductivity type of a conductivity type opposite to said 1st conductivity type. The 1st and 2nd electrodes electrically connected with said 1st cladding layer and said 2nd cladding layer, respectively

[Claim 20] Said II-VI group semiconducting crystal layer is an OPTO semiconductor device according to claim 18 or 19 which is a ZnO system semiconducting crystal layer.

[Claim 21] the aforementioned (b) process -- MBE -- law or MOCVD -- the growth approach of a semiconducting crystal given in any 1 term to claims 1-16 including the process which grows an II-VI group semiconducting crystal using law.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to a ZnO system crystal, its growth approach, and the optical semiconductor device using it about a semiconducting crystal and its growth approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] the crystal of a ZnO system -- RF-MBE -- it is made to grow up on a substrate using law (alias name RS(radical source)-MBE law) or the laser ablation method As a substrate, silicon on

sapphire, ScAlMgO₄ substrate, or a ZnO substrate is used, for example.
[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, many centers non-emitting light exist during the ZnO crystal which grew by the conventional approach. If an optical semiconductor device is manufactured using a ZnO crystal with many centers non-emitting light, a problem will arise in an optical property. In addition, in case the impurity for giving conductivity to a ZnO crystal is doped, the rate of activation of an impurity is not good. It is necessary to supply many objects for impurities by under growth for example, and growth on high vacuum conditions becomes difficult, or problems, like good crystal growth becomes difficult arise.

[0004] The purpose of this invention is growing up a good II-VI group crystal with few centers non-emitting light. Furthermore, it aims at raising the rate of activation of the impurity under II-VI group crystal.

[0005]

[Means for Solving the Problem] According to one viewpoint of this invention, it is the approach of growing up an II-VI group's semiconducting crystal on a substrate, and the growth approach of a semiconducting crystal including the process which performs predetermined pretreatment at (a) substrate front face, and the process which grows an II-VI group's semiconducting crystal in respect of the polarity of II group atom on the front face of the (b) aforementioned substrate is offered.

[0006] According to other viewpoints of this invention, the OPTO semiconductor device which has a substrate and the II-VI group semiconducting crystal layer which grew in respect of the polarity of II group atom on this substrate is offered.

[0007] The 1st cladding layer which is a laminating which according to still more nearly another viewpoint of this invention is formed on a substrate and this substrate and contains an II-VI group semiconducting crystal layer, and has the 1st conductivity type, It is formed on the barrier layer formed on this 1st cladding layer, and this barrier layer. The laminating of the semiconducting crystal layers which constitute said laminating including the 2nd cladding layer which has the 2nd conductivity type of a conductivity type opposite to said 1st conductivity type where either at least grew in respect of II group polarity, The OPTO semiconductor device which has the 1st and 2nd electrodes electrically connected with said 1st cladding layer and said 2nd cladding layer, respectively is offered.

[0008] Especially the semi-conductor layer that constitutes the above-

mentioned OPTO semiconductor device has few centers non-emitting light, and its doping effectiveness is good. Therefore, the OPTO semiconductor device is excellent in the optical property.

[0009]

[Embodiment of the Invention] Below, from drawing 1 to drawing 3 is referred to and explained about the semi-conductor growth technique by the gestalt of operation of the 1st of this invention.

[0010] Drawing 1 is drawing showing the outline structure of the crystal growth equipment by the RF-MBE method. the ZnO layer in which drawing 2 grew up to be up to silicon on sapphire -- being related -- CAICISS -- it is the spectrograph which shows the measurement result measured by law (Coaxial Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy), and a simulation result. Drawing 3 is a spectrograph which shows the measurement result of PL emission spectrum measurement of a ZnO crystal.

[0011] drawing 1 -- as an example of II-VI group compound semiconductor crystal growth equipment -- RF molecular-beam epitaxy (RF-MBE) -- the crystal growth equipment (henceforth "RF-MBE equipment") using law is shown.

[0012] RF-MBE equipment A contains the chamber 1 to which crystal growth is performed, and vacuum pump P which maintains a chamber 1 at an ultra-high-vacuum condition. A chamber 1 includes the port 11 for Zn for evaporating Zn, the port 21 for Mg for evaporating Mg, O radical port 31 for irradiating O radical, and N radical port 41 for irradiating N radical.

[0013] The port 11 for Zn is equipped with heating, and Knudsen cell (Knudsen cell: call it the following K cel.) 17 and shutter S1 to evaporate while it holds the Zn (purity of 7Ns) raw material 15.

[0014] The port 21 for Mg is equipped with heating, and Knudsen cell (Knudsen cell: call it the following K cel.) 27 and shutter S2 to evaporate while it holds the Mg raw material 25.

[0015] O radical port 31 introduces the oxygen gas which is material gas in an electrodeless discharge lamp, and spouts O radical generated using high frequency (13.56MHz) in the MBE chamber 1. The orifice 33 and the shutter S3 are formed to the beam of O radical.

[0016] N radical port 41 introduces the nitrogen gas which is material gas in an electrodeless discharge lamp, and spouts N radical generated using high frequency (13.56MHz) in the MBE chamber 1. Shutter S4 is prepared to the beam of N radical.

[0017] It is the structure where the induction coil is wound around the outside of the discharge tube prepared within outside shielding as structure of the radical ports 31 and 41.

[0018] In the chamber 1, the substrate electrode holder 3 holding silicon-on-sapphire S used as the substrate of crystal growth and heater 3a for heating the substrate electrode holder 3 are prepared. The temperature of silicon-on-sapphire S is measurable by the thermocouple 5. The location of the substrate electrode holder 3 is movable by the manipulator 7 which used bellows.

[0019] A chamber 1 contains the gun 51 of a reflective high energy electron beam DI contact sense non-isolated (RHEED equipment) established in order to carry out monitoring of the grown-up crystal layer, and the screen 55 of RHEED equipment. It can grow up using the gun 51 of RHEED equipment, and the screen 55 of RHEED equipment, carrying out monitoring of the situation (an amount of growth, grown-up quality of a crystal layer) of the crystal growth within MBE equipment A.

[0020] The temperature of crystal growth, the thickness of the crystal growth film, the degree of vacuum in a chamber, etc. are suitably controlled by the control unit C. crystal growth -- a shutter S1 to S4 -- suitably -- opening and closing -- RF-MBE -- it carries out by law.

[0021] RF is used as an approach of generating the radical source. O radical is generated using 13.56MHz high frequency by introducing O2 which is material gas in an electrodeless discharge lamp. For example, it becomes O radical beam by making O radical blow off in the MBE chamber 1 of a high vacuum condition. A ZnO thin film can be grown up by irradiating O radical beam and Zn beam from K cel on silicon-on-sapphire S at coincidence. What is necessary is just to irradiate N radical beam similarly, when doping N as an impurity.

[0022] Below, ZnO is explained on Substrate S at a detail about the process which grows. Predetermined pretreatment is performed to silicon on sapphire. First, an organic solvent washes silicon on sapphire. Subsequently, phosphoric acid and a sulfuric acid are mixed at a rate of 1:3, and wet processing of the silicon on sapphire during 30 minutes is carried out into the mixed solution heated at 110 degrees C. Then, silicon on sapphire is attached in the substrate electrode holder in a chamber, and the inside of a chamber is made into the high vacuum of 10⁻¹⁰Torr (1.33x10⁻¹⁰ to 8 Pa). After changing the inside of a chamber into a high vacuum condition, it heat-treats at the temperature higher than subsequent growth temperature in reducing gas, for example, hydrogen gas, for example, 1000 degrees C, about 30 minutes.

[0023] Subsequently, substrate temperature is lowered to predetermined growth temperature, for example, 600 degrees C, Zn beam and O radical beam are irradiated at a substrate, and ZnO crystal growth is started. The ZnO layer of predetermined thickness is grown up. In case a MgZnO

layer is grown up, shutter S4 is also opened and Mg beam also irradiates a substrate.

[0024] the ZnO crystal grown up according to the above-mentioned growth process -- CAICISS -- law estimated.

[0025] Drawing 2 is drawing showing relation with theta (axis of abscissa) whenever [signal strength / of the ZnO film measured by the CAICISS method / (axis of ordinate), and incident angle / of helium ion]. It doubled and the count result based on simulation (theoretical count) was also shown in drawing 2. The three three-dimension 2 atoms dispersion model (Three dimensional two-atom triple scattering model) was used for simulation. The simulation result shown in drawing 2 is as a result of [about the ZnO layer which Zn polarity side exposed] count.

[0026] Drawing 2 shows that coincidence with a sufficient experimental result and a sufficient simulation result is shown. That is, it is thought that the ZnO layer which grew on the above-mentioned growth conditions is growing in respect of Zn polarity. It is thought that this result is extensible not only to a ZnO system crystal but other II-VI group semiconducting crystals. In addition, it is thought by limiting to the system which contains Zn as an II group element that it becomes easy to acquire the operation effectiveness of explaining below.

[0027] When growing up the ZnO crystal on silicon on sapphire, it can decide whether grow up a ZnO crystal in respect of O polarity, or grow up in respect of Zn polarity according to the substrate processing conditions before growing up a ZnO system crystal. In a reducing gas ambient atmosphere, temperature higher than growth temperature and when it specifically heat-treats at the temperature of 800 degrees C or more, a ZnO crystal grows a silicon-on-sapphire front face in respect of Zn polarity on it. If it heat-treats, for example at temperature lower than the crystal growth temperature of 800 degrees C or less even if it is among reducing gas when a silicon-on-sapphire front face is heat-treated in ambient atmospheres other than reducing gas or, a ZnO crystal will grow in respect of O polarity on it.

[0028] The above-mentioned substrate processing ambient atmosphere could also be made into reducibility gas ambient atmospheres which contain plasma-like hydrogen and atomic hydrogen in addition to hydrogen gas, such as an ambient atmosphere and NH₃ gas ambient atmosphere. Moreover, the II-VI group semiconducting crystal could also be grown up in respect of the polarity of II group atom containing Zn by forming an AlN buffer layer and Mg₃N₂ buffer layer on silicon on sapphire as substrate processing conditions.

[0029] Next, the experiment for doping N as an impurity in a ZnO crystal

layer was conducted. N impurity was doped by turning to silicon on sapphire N radical generated using N radical port 41, and irradiating it during growth of a ZnO crystal layer.

[0030] In addition, ZnO crystal growth conducted two kinds of experiments so that it might grow up in either O polarity side or Zn polarity side, and it compared the ZnO crystal which grew in respect of O polarity with the ZnO crystal characteristics which grew in respect of Zn polarity. As mentioned above, in order to make it grow up in respect of O polarity, 1000 degrees C and heat treatment for 30 minutes were performed in the high vacuum before ZnO crystal growth.

[0031] As a result of measuring the high impurity concentration of N by high-impurity-concentration analysis, it turned out that the N high impurity concentration under ZnO crystal which grew in respect of Zn polarity is higher about double figures as the ZnO crystal which grew in respect of O polarity, and the ZnO crystal which grew in respect of Zn polarity. As N high impurity concentration under ZnO crystal which grew in respect of Zn polarity, the value of 10^{19}cm^{-3} order is acquired, for example.

[0032] About the ZnO crystal grown up in respect of Zn, and the ZnO crystal grown up in respect of O polarity, the optical property at the time of doping an impurity (N) is compared.

[0033] Drawing 3 is drawing comparing and showing PL property at the time of doping N on the same conditions on silicon on sapphire about the ZnO crystal grown up in respect of Zn polarity, and the ZnO crystal grown up in respect of O polarity. The PL property of the N dope ZnO crystal into which silicon on sapphire was heat-treated in reducing gas, and was grown up in respect of Zn polarity, and the N dope ZnO crystal which 1000 degrees C and heat treatment for 30 minutes were performed [crystal], and grew up silicon on sapphire in respect of O polarity in the high vacuum before ZnO crystal growth was compared. PL measurement was performed by substrate temperature 4.2K.

[0034] As shown in drawing 3, compared with PL reinforcement of the N dope ZnO crystal grown up in respect of O polarity, it turns out that PL reinforcement of the N dope ZnO crystal grown up in respect of Zn polarity is high about 8 times. This result showed that the optical property was superior to the ZnO crystal with which the direction of the ZnO crystal grown up in respect of Zn polarity grew in respect of O polarity, even when N was doped as an impurity. As mentioned above, it is thought that these results are extensible to other II-VI group semiconducting crystals.

[0035] In addition, according to the experiment of an artificer, if N is

doped to the high concentration of 10^{19}cm^{-3} order, the center non-emitting light increases according to a self-compensation effect, and it turns out that an optical property tends to deteriorate. If this point and the result of PL reinforcement are taken into consideration, the ZnO crystal which grew in respect of Zn polarity can say that the rate of activation of an impurity (N) is quite good as the ZnO crystal which grew in respect of Zn polarity, and the ZnO crystal which grew in respect of O polarity. That is, it can be said that the ZnO crystal which grew in respect of Zn polarity excels the ZnO crystal which grew in respect of O polarity in the optical property and the rate of activation of an impurity.

[0036] As explained above, when the silicon-on-sapphire front face was processed so that a ZnO crystal might grow in respect of Zn polarity on it and the ZnO crystal was actually grown up in respect of Zn polarity after that, it turned out that the ZnO crystal excellent in the optical property can be grown up.

[0037] Next, the semiconducting crystal by the gestalt of operation of the 2nd of this invention is explained. The gestalt of this operation grows a ZnO crystal on a hexagonal system SiC substrate. A SiC substrate uses the substrate which makes a field (0001) (+C side) a principal plane. Etching processing is performed to a SiC substrate front face using predetermined conditions. Then, a substrate is attached in RF-MBE equipment and substrate temperature is raised to predetermined substrate temperature, for example, 800 degrees C. Then, the shutter S3 of the oxygen plasma gun 31 is opened. Under the present circumstances, the flow rate of oxygen is set to 3sccm(s), and RF power is set to 300W. Although the required processing times differ, when substrate temperature is made into 800 degrees C with substrate temperature, for example, the processing time for 30 minutes or more is desirable.

[0038] After terminating oxygenation, the temperature of a SiC substrate is lowered to predetermined temperature, for example, 600 degrees C, and a ZnO crystal layer is grown up. That is, as for ZnO crystal growth, it is desirable to carry out at temperature lower than the heat treatment temperature in the inside of an oxygen plasma ambient atmosphere.

[0039] If the above-mentioned process is used, a ZnO crystal will grow in respect of Zn polarity. By making it grow up in respect of Zn polarity, a ZnO crystal shows a good optical property and the high rate of activation like the case of the semi-conductor growth technique by the gestalt of the above 1st and the 2nd implementation.

[0040] In addition, inside [it is the group which consists of oxygen gas, N_2O , NO_x , and ozone as raw gas in front of ZnO crystal growth] may

choose and use any one or more kinds at least. You may heat-treat using the oxygen of the shape of an atom which carried out cracking of these oxidizing gases, and formed them. Under the present circumstances, what is necessary is just to carry out cracking of the oxidizing gas using the approach chosen from the inside of the RF method, the ECR method, and the heat-treating method using the heat of a filament etc. If a ZnO crystal is grown up after performing the above-mentioned processing, a ZnO crystal can be grown up in respect of Zn polarity.

[0041] As mentioned above, if the semi-conductor growth technique by the gestalt of operation of the 2nd of this invention is used, a ZnO system crystal can be grown up in respect of the polarity of Zn on a SiC substrate. Therefore, the ZnO system crystal excellent in the optical property with few centers non-emitting light can be grown up. In addition, the rate of activation of an impurity can be made high.

[0042] In addition, in the semiconducting crystal growth technique by the gestalt of the above 1st and the 2nd implementation, although the case where a ZnO system crystal was grown up on a SiC substrate or silicon on sapphire was made into the example and explained, if a ZnO crystal is grown up on a ZnO (0001) side (+C side), it is distinct that it can grow up in respect of Zn polarity, and the optical property of a ZnO system crystal layer can be improved.

[0043] As mentioned above, as explained, in case a ZnO system crystal is grown up on a predetermined substrate, although the pretreatment conditions for growing up a ZnO system crystal in respect of Zn polarity change with classes of substrate to be used, if pretreatment conditions a ZnO system crystal grows up to be in respect of Zn polarity about each are chosen, they can actually grow a ZnO system crystal in respect of Zn polarity.

[0044] Next, the optical semiconductor device by the gestalt of operation of the 3rd of this invention is explained with reference to drawing 4 .

[0045] The crystallinity of the semiconducting crystal ingredient which constitutes optical semiconductor devices, such as LED (Light Emitting Diode) and LD (LaserDiode), has serious effect for the electric property of an OPTO semiconductor device, an optical property, and the dependability (component life) of a component. Optical and electrical characteristics, and dependability of an OPTO semiconductor device become good, so that the crystallinity of the semiconducting crystal ingredient which constitutes an OPTO semiconductor device is good.

[0046] First, processing to which a ZnO system crystal grows up to be a start substrate front face in respect of Zn polarity is performed, and

if the ZnO system crystal layer which constitutes OPTO semiconductor device structure on it is grown up in respect of Zn polarity, an OPTO semiconductor device with a good optical property can be manufactured.

[0047] The optical semiconductor device C shown in drawing 4 uses silicon on sapphire 51 as a start substrate. Temperature higher than growth temperature is heat-treated for the front face of silicon on sapphire 51 in reducing gas. Then, if a ZnO system crystal is grown up by the RF-MBE method, a ZnO system crystal will grow in respect of Zn polarity.

[0048] In addition, in the gestalt of this operation, in order to raise the degree of freedom on the design of LED, the $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ layer was also grown up besides the ZnO layer as a ZnO system crystal. Into the RF-MBE equipment shown in drawing 1, separately, a $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ layer can prepare the port of Mg and can grow by irradiating the beam of Zn, and O and Mg at a substrate.

[0049] All the layers of the chamber internal pressure at the time of crystal growth are 1×10^{-5} Torr(s) (1.33×10 to 3 Pa).

[0050] The example of the growth temperature of each class, thickness, and a growth raw material is shown below.

[0051] First, on silicon on sapphire 51, after performing pretreatment which becomes Zn polarity side, it lowers to growth temperature, for example, 600 degrees C.

[0052] In addition, N is used as a dopant of n mold.

[0053] On the $\text{Mg}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ buffer layer 53, the $\text{n-Mg}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{O}$ cladding layer 55 is grown up and ranked second, and the $\text{Mg}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ buffer layer 53 is grown up. As a cladding layer, a n-ZnO cladding layer may be formed further. A n-ZnO cladding layer may be inserted between the $\text{Mg}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ buffer layer 53 and the $\text{n-Mg}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{O}$ cladding layer 55.

[0054] Subsequently, the barrier layer 61 which has the multiplex quantum well structure of MgZnO/ZnO is grown up. The p-MgZnO cladding layer 63 is grown up on a barrier layer 61. The p-ZnO contact layer 65 is grown up on the $\text{p-Mg}_{0.33}\text{Zn}_{0.67}\text{O}$ cladding layer 63.

[0055] The laminated structure which grew as mentioned above is processed.

[0056] A barrier layer 61, a cladding layer 63, and a cladding layer 65 are processed in the shape of an island, and form the island-like laminated structure SS 1. A part of front face of the n mold $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ cladding layer 65 is exposed.

[0057] The side attachment wall of the island-like laminated structure SS 1 is covered with the side spacer insulator layer 71. Opening 72 is

formed in the upper part of the side spacer insulator layer 71, and the front face of the p-ZnO contact layer 65 is exposed from opening 72.

[0058] In addition, as a barrier layer 61, multiplex quantum well structures, such as ZnCdO/ZnO or MgZnCdO/MgZnCdO, can also be used besides the above-mentioned multiplex quantum well structure.

[0059] The double hetero structure which sandwiched the barrier layer 61 by the cladding layer 55 of n mold and the cladding layer 63 of p mold may be formed. In that case, the thickness of a barrier layer 61 is 10 to 100nm, for example. When forming multiplex quantum well structure, the well layer and the barrier layer are formed by turns. In this case, it is desirable that the thickness of the sum total of 1 well layer and one barrier layer is 10nm or less. However, as for the thickness of 1 well layer, what is thinner than the thickness of one barrier layer is desirable. It is desirable to repeat this one unit a term 5 rounds from three periods by making these 1 well layers and one barrier layer into one unit.

[0060] While forming the lower electrode 73 in contact with the n mold ZnO cladding layer 55, the up electrode 75 which has opening 72 in a light-receiving side is formed on the p mold ZnO contact layer 65. Thus, light emitting diode LED can be formed. Light emitting diode LED has few centers non-emitting light, in order that the crystal layer of a ZnO system, especially a barrier layer 61 may grow in respect of Zn polarity through the above-mentioned process. If the same amount of centers non-emitting light compares, since the amount of doping of an impurity can be increased, the resistivity in the contact layer 65 can be lowered, for example, and the contact resistance between electrodes etc. can be reduced.

[0061] Therefore, the optical property of LED can be raised. For example, it is applicable to short wavelength (blue from ultraviolet) LED and the various indicators using it, and a display. Furthermore, it is applicable to white LED and the luminaire using it, various indicators, a display, the back light of each indicator, etc.

[0062] In addition, in the gestalt of this operation, although the case where LED was manufactured as an OPTO semiconductor device was made into the example and explained, in addition also when laser equipment etc. is formed, it cannot be overemphasized that an optical property can be raised.

[0063] Moreover, the ZnO system OPTO semiconductor device same on the above-mentioned SiC substrate or the substrate which makes a ZnO (0001) side (+C side) a principal plane besides silicon on sapphire can be formed.

[0064] furthermore -- as the above-mentioned ZnO system crystal growth approach -- RF-MBE -- although law was illustrated -- other MBE -- Law MBE, for example, the gas source, -- law may be used. Or the MOCVD method may be used.

[0065] Especially, with the growth technique using the MOCVD method, substrate surface treatment is performed into H₂ ambient atmosphere, and, subsequently, generally, the process which grows semiconducting crystals, such as an II-VI group, is used. Therefore, it is easy to carry out consecutive processing of a substrate surface treatment process and the crystal growth process into one MOCVD system. That is, the technique of pretreating a substrate using the MOCVD method and subsequently growing up an II-VI group semiconducting crystal is what is included by this invention, and can be said to be one of the leading techniques also in it.

[0066] As mentioned above, although this invention was explained in accordance with the gestalt of operation, this invention is not restricted to these. Various process parameters of the conditions and others of crystal growth can also be chosen. In addition, it is obvious ***** in this contractor for various modification, amelioration, combination, etc. to be possible.

[0067]

[Effect of the Invention] According to this invention, the ZnO system crystal excellent in the optical property can be grown up. Furthermore, the amount of doping of the impurity to an II-VI group semiconducting crystal can be made [many]. The optical semiconductor device excellent in the optical property can be manufactured using these II-VI group semiconducting crystals.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view showing the outline of the RF-MBE equipment used for the ZnO system crystal growth approach by the gestalt of operation of the 1st of this invention.

[Drawing 2] It is the spectrograph which shows relation with theta (axis of abscissa) whenever [signal strength / of the ZnO crystal measured by the CAICISS method / (axis of ordinate), and incident angle / of helium ion]. The simulation result was also collectively shown in drawing 2 .

[Drawing 3] It is the spectrograph which shows the result of the ZnO crystal which grew in respect of Zn polarity, the ZnO crystal which grew in respect of O polarity, and PL measurement in 4.2K.

[Drawing 4] It is the sectional view showing the structure of the LED equipment containing p-n junction DAODO using the ZnO system crystal by the gestalt of operation of the 3rd of this invention.

[Description of Notations]

A RF-MBE equipment

P Vacuum pump

1 Chamber

3 Substrate Electrode Holder

3a Heater

5 Thermocouple

7 Manipulator

11 Port 11 for Zn

21 Port for Mg

31 O Radical Port .

41 N Radical Port

17, 27, 47 Knudsen cell

33 Orifice

S Substrate

51 Silicon on Sapphire

53 Mg_{0.05}Zn_{0.95} Buffer Layer

55 N-Mg_{0.33}Zn_{0.67} Cladding Layer

61 Barrier Layer

63 P-MgZnO Cladding Layer

65 P-ZnO Contact Layer

SS1 Laminated structure

71 Side Spacer Insulator Layer

72 Opening

73 Lower Electrode

75 Up Electrode

[Translation done.]

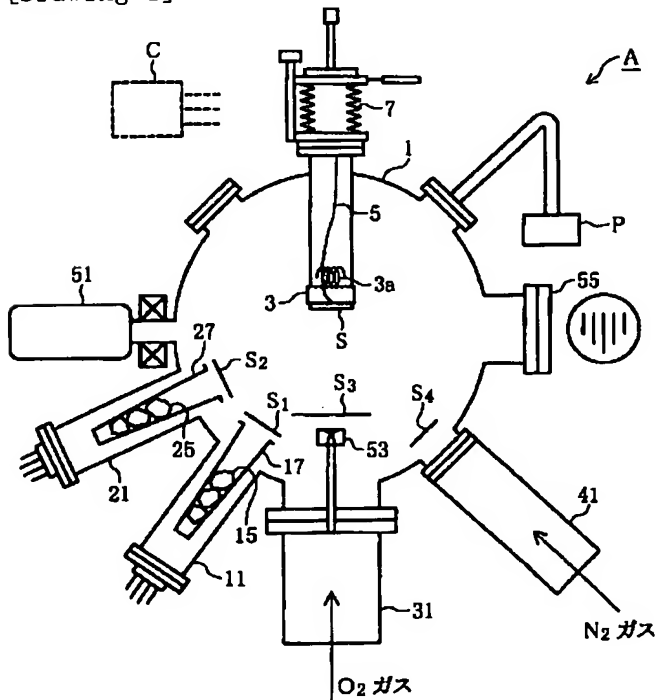
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

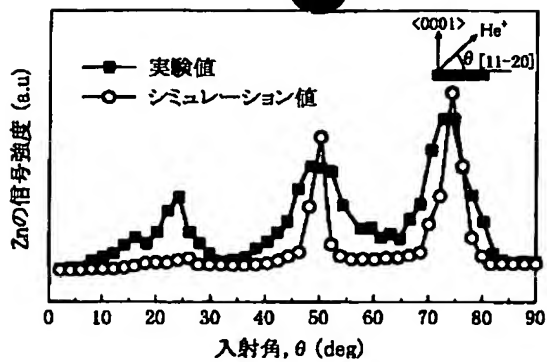
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

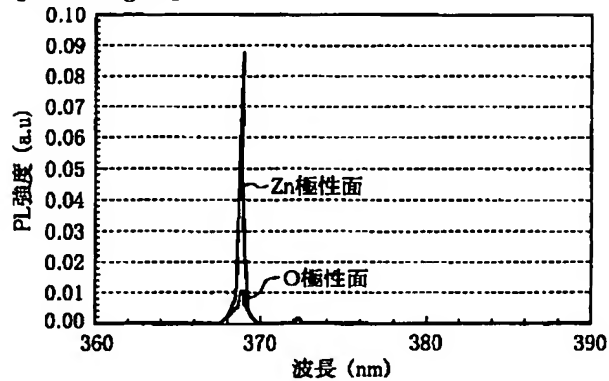
[Drawing 1]



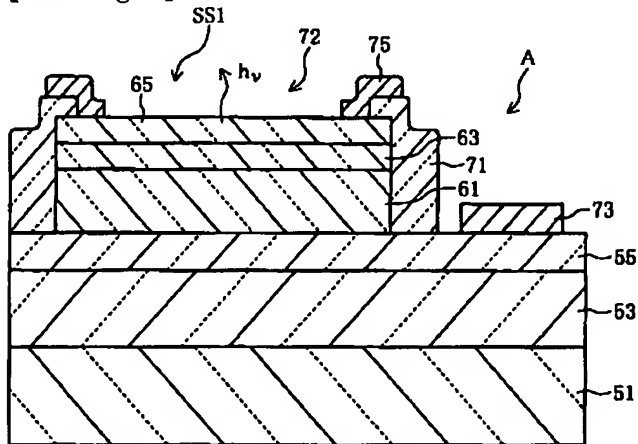
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



- | | |
|----------------------|-------------|
| 51: サファイア基板 | 71: サイドスペーサ |
| 53: MgZnOバッファ層 | 72: 開口 |
| 55: n-MgZnOクラッド層 | 73: 下部電極 |
| 61: MgZnO/ZnO MQW活性層 | 75: 上部電極 |
| 63: p-MgZnOクラッド層 | SS1: 積層 |
| 65: p-ZnOコンタクト層 | |

[Translation done.]